

Claims

1. Appliance for fine-cleaning process gas for a fuel cell (6), consisting of a first reactor (1) where process gas is cleaned by means of homogeneous water gas reaction, and a second reactor (2) where the process gas is fine-cleaned by means of preferential oxidation (PROX stage), using a CO/H<sub>2</sub> sensor (3) placed behind the second reactor (2) for controlling air supply to the second reactor (2) based on the measuring values obtained by the CO/H<sub>2</sub> sensor (3), characterized in that  
at least two air supply regulators (4, 5) arranged in parallel connection are employed as actuators for supplying air to the second reactor (2).
2. Appliance according to claim 1, characterized in that  
the CO/H<sub>2</sub> sensor is a lambda probe.
3. Appliance according to claims 1 and 2, characterized in that  
the at least two air supply regulators (4, 5) are of different sizes.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



①9 **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT**

⑫ **Gebrauchsmusterschrift**  
⑩ **DE 200 18 741 U 1**

⑤ Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**G 10 K 1/00**  
H 01 M 8/04  
H 01 M 8/06

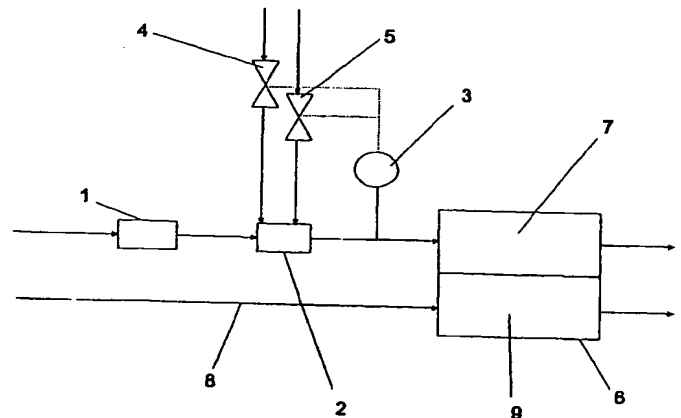
⑳ Aktenzeichen: 200 18 741.4  
㉔ Anmeldetag: 26. 10. 2000  
㉕ Eintragungstag: 18. 1. 2001  
㉖ Bekanntmachung  
im Patentblatt: 22. 2. 2001

DE 200 18 741 U 1

- ⑥⑥ Innere Priorität:  
199 54 222. 8 05. 11. 1999
- ⑦③ Inhaber:  
Mannesmann AG, 40213 Düsseldorf, DE
- ⑦④ Vertreter:  
P. Meissner und Kollegen, 14199 Berlin

⑤④ **Vorrichtung zur Feinreinigung des Brennstoffgases für eine Brennstoffzelle**

⑤⑦ Vorrichtung zur Feinreinigung des Prozeßgases für eine Brennstoffzelle (6) mit einem ersten Reaktor (1), in dem eine Reinigung des Prozeßgases durch eine homogene Wassergasreaktion erfolgt und einem zweiten Reaktor (2), in dem eine Feinreinigung des Prozeßgases mittels präferentieller Oxidation (PROX-Stufe) erfolgt, wobei hinter dem zweiten Reaktor (2) ein CO/H<sub>2</sub>-Sensor (3) zur Steuerung der Luftzufuhr in den zweiten Reaktor (2) angeordnet ist, dadurch gekennzeichnet, daß zur Zuführung der Luft in den zweiten Reaktor (2) mindestens zwei Luftzufuhrregler (4, 5) als Stellglieder in Parallelschaltung angeordnet sind.



DE 200 18 741 U 1

5

**Vorrichtung zur Feinreinigung des Brennstoffgases für eine Brennstoffzelle**

10

**Beschreibung**

Die Erfindung betrifft eine Vorrichtung zur Feinreinigung des Brennstoffgases für eine Brennstoffzelle.

15

In einer Brennstoffzelle wird Wasserstoff mit dem Sauerstoff aus der Luft katalytisch verbrannt, wobei Energie in Form von Wärme und elektrischem Strom frei wird. In diesem Zusammenhang sind sogenannte PEM-Brennstoffzellen bekannt, bei denen protonenleitende Membranen als Elektrolyt und Platin als Anodenkatalysator vorgesehen sind. PEM-Brennstoffzellen werden im Vergleich zu sogenannten SOFC-Brennstoffzellen bei geringen Temperaturen von etwa 100°C betrieben.

20

25

Mehrere Brennstoffzellen werden in der Regel zur Erzielung großer Leistungen seriell miteinander zu einem sogenannten Brennstoffzellenstapel verbunden. Das verbindende Element zweier Brennstoffzellen ist unter der Bezeichnung Interkonnektor oder aber bipolare Platte bekannt.

30

Die für den Betrieb der Brennstoffzelle als Oxidationsmittel benötigte Luft wird aus der Umgebung angesaugt, der als Brennstoff benötigte Wasserstoff muß hergestellt werden. Wasserstoff kann beispielsweise durch Reformierung von Kohlenwasserstoffen wie Methanol oder Methan gewonnen werden. Bei der Reformierungsreaktion entstehen neben Wasserstoff und Kohlendioxid auch Kohlenmonoxid (CO) in Konzentrationen von etwa 0,5 bis 2 Vol.-%.

Anodenkatalysatoren wie Platin oder dergleichen werden schon bei geringsten Kohlenmonoxidkonzentrationen vergiftet. d.h. es treten schon bei Kohlenmonoxidkonzentrationen im Wasserstoff oberhalb von etwa 10 ppm hohe Spannungs- und Leistungsverluste auf. Dieses Kohlenmonoxid muß auf Brennstoffzellen-verträgliche Werte gesenkt werden.

Der Leistungsverlust einer Membranbrennstoffzelle bei CO-Anteilen zwischen 10 ppm und 250 ppm liegt beispielsweise, je nach Anodenkatalysator und abhängig von der Belastung, zwischen 20 und 90%. Da somit die Reinheit des Gases, das durch die Brennstoffzelle geleitet wird, maßgeblich für die Haltbarkeit und Lebensdauer der Brennstoffzelle ist.

Es ist bekannt, zur Lösung des Problems im Anschluß an die Reformierung des Brenngases die CO-Konzentration im Wasserstoff mittels nachgeschalteter Reinigungsstufen zu verringern.

Es ist ferner bekannt, zur Lösung des Problems CO-resistente Anodenkatalysatoren einzusetzen. Zu diesem Zweck wurden Platin-Ruthenium-Legierungen als Katalysator verwendet. Allerdings tritt auch bei diesen verbesserten Katalysatoren noch ein deutlicher Spannungsverlust aufgrund von im Wasserstoff auftretendem CO auf. Ferner sind die Legierungen teuer und müssen aufwendig verarbeitet werden.

Aus den Druckschriften DE 44 08 962 A1 sowie WO 94/09523 A1 geht hervor, daß CO aus dem Brenngas durch Carbonisieren bzw. durch Umsetzung mit Sauerstoff oder sauerstoffhaltigen Gasgemischen im isothermischen Reaktor aus dem Brennstoff entfernbar ist.

Es ist also bekannt, zur Lösung des Problems geringe Mengen Sauerstoff oder Luft zum Wasserstoffgas (Prozeßgas) hinzuzugeben. Vergiftungseffekte aufgrund von CO lassen sich so eliminieren. Bei Zusatz von etwa 1% Sauerstoff zum Wasserstoff wurden die gleichen Leistungsdaten (Strom-Spannungs-Kurven) wie bei reinem, CO-freiem Wasserstoff erreicht.

DE 25 10 00

3

Ein mögliches Verfahren zur Reinigung des Prozeßgases besteht in einer zweistufigen Behandlung, bei der das Prozeßgas zunächst in einer ersten Stufe, der sogenannten Shiftstufe, durch eine homogene Wassergasreaktion vorgereinigt wird.

- 5 In einer zweiten Stufe, der sogenannten präferentiellen Oxidation (PROX-Stufe) wird das Prozeßgas durch die Zufuhr von Sauerstoff feingereinigt, indem das Kohlenmonoxid zu Kohlendioxid oxidiert wird. Das so gereinigte Prozeßgas wird der Anode der Brennstoffzelle zugeführt.
- 10 Die genaue Bemessung der Menge des in der PROX-Stufe zudosierten Sauerstoffs (Luft) ist sehr wichtig, da bei einer zu hohen Zufuhr von Luft ein totaler Ausbrand stattfindet und somit auch Wasserstoff verbraucht wird, d. h. es ist bei der Zugabe von Sauerstoff oder Luft darauf zu achten, daß die auftretenden Sauerstoffkonzentrationen im Wasserstoff bei jedem  $H_2$ -Durchfluß, d.h. für jede Brennstoffzellen-Leistung unter
- 15 der Zündgrenze liegen. Es müssen daher genau arbeitende Durchflußregler (auch Mass-Flow-Controller genannt) oder spezielle Düsen etc. zur Gasdosierung installiert werden, die technisch aufwendig und teuer sind. Zudem muß eine hohe Betriebssicherheit geschaffen werden, um niemals Gasmischungen im zündfähigen Bereich herzustellen.
- 20 Bei zu geringer Sauerstoffzufuhr kann das nach der PROX-Stufe im Prozeßgas noch enthaltene CO die Brennstoffzelle schädigen, während sich bei zu starker Sauerstoffzufuhr der Wasserstoffgehalt des feingereinigten Prozeßgases durch Ausbrand verringert, wodurch die Leistungsfähigkeit der Brennstoffzelle vermindert
- 25 wird.
- Aus der JP 08-329969 A ist ein Brennstoffzellensystem bekannt, dem zur Brennstoffherzeugung ein Reaktor zur Dampfreformierung von Kohlenwasserstoffen vorgeschaltet ist, wobei der Ausgang des Dampfreformers mit einem Shift-Reaktor zur Durchführung einer homogenen Wassergasreaktion verbunden ist, dessen Ausgang
- 30 seinerseits zu einem Reaktor zur Durchführung einer präferentiellen Oxidation zur CO-Eliminierung führt. In die von der präferentiellen Oxidationsstufe zur Brennstoffzelle führenden Leitung, durch die das gereinigte, d.h. von CO befreite wasserstoffreiche Gas geführt wird, ist ein Sensor eingebaut, der laufend die Konzentration von CO in dem wasserstoffreichen Gas ermittelt. Die Meßwerte werden einem Rechner
- 35 zugeführt, der in Abhängigkeit von der festgestellten CO-Konzentration die Luftzufuhr

DE 200 18 741 U1

in die Stufe der präferentiellen Oxidation regelt, um die CO-Konzentration auf einem unkritischen Wert zu halten. An das Stellglied für die Regelung der Luftzufuhr (Proportionalventil) werden hierbei hohe Anforderungen zur Gewährleistung einer exakt bemessenen Luftzufuhr gestellt, so daß dieser Teil der Gesamtanlage relativ

5

Es ist Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine gattungsgemäße Vorrichtung zur Reinigung des Prozeßgases für eine Brennstoffzelle zur Verfügung zu stellen, welche die oben erwähnten Nachteile des Standes der Technik überwindet. Es soll eine

10

Vorrichtung zur Verfügung gestellt werden, die eine einfache, schnelle und genaue Steuerung der Luftzufuhr in der PROX-Stufe ermöglichen, um so Schäden an der Brennstoffzelle und unerwünschten Ausbrand von Wasserstoff zu vermeiden.

Die Aufgabe wird durch eine Vorrichtung mit den Merkmalen des Anspruchs 1 gelöst.

15

Vorteilhafte Ausgestaltungen sind in den abhängigen Ansprüchen gekennzeichnet.

Die Aufgabe wird gelöst durch eine Vorrichtung zur Feinreinigung des Prozeßgases für eine Brennstoffzelle mit einem ersten Reaktor, in dem eine Reinigung des Prozeßgases durch eine homogene Wassergasreaktion erfolgt und einem zweiten

20

Reaktor, in dem eine Feinreinigung des Prozeßgases mittels präferentieller Oxidation (PROX-Stufe) erfolgt ; wobei hinter dem zweiten Reaktor ein CO/H<sub>2</sub>-Sensor zur genauen Steuerung der Luftzufuhr für die PROX-Stufe anhand der Meßwerte dieses CO/H<sub>2</sub>-Sensors angeordnet ist. Erfindungsgemäß ist diese Vorrichtung dadurch gekennzeichnet, daß die exakte Luftzuführung zur PROX-Stufe mindestens zwei

25

Luftzufuhrregler als Stellglieder in Parallelschaltung vorgesehen sind. Durch die Anordnung mehrerer Stellglieder läßt sich einerseits eine schnelle Verstellung der Luftmenge über einen großen Bereich und andererseits eine besonders hohe Genauigkeit gewährleisten, da die Exaktheit der Einstellung bei einem kleineren Stellglied im Regelfall besser ist als bei einem größeren.

30

Wenn beispielsweise statt eines großen Luftzufuhrreglers (d.h. Luftzufuhrregler mit großer maximaler Durchflußrate) zwei kleinere Luftzufuhrregler eingesetzt werden, die in der Summe die gleiche maximale Durchflußrate bewältigen, dann kann die Feineinstellung zur exakten Dosierung der Luftmenge bei einer erreichten

35

mit größerer Genauigkeit erzielt werden, daß nur noch einer der beiden Luftzufuhrregler in seiner Einstellung verändert wird. Besonders gute Ergebnisse lassen sich erreichen, wenn die beiden Luftzufuhrregler unterschiedliche Größe aufweisen und zur Feineinstellung allein noch der kleinere Luftzufuhrregler verstellt wird.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird als CO/H<sub>2</sub>-Sensor zur Steuerung der Luftzufuhr für die PROX-Stufe eine preisgünstig erhältliche Lambda-Sonde verwendet.

Die Erfindung wird nun anhand eines Ausführungsbeispiels unter Bezugnahme auf die beigefügte Zeichnung näher erläutert.

Die einzige Figur zeigt schematisch eine bevorzugte Ausführungsform der erfindungsgemäßen Vorrichtung zur Feinreinigung des Brennstoffgases (Prozeßgas) für eine Brennstoffzelle 6. In einem ersten Reaktor 1 wird das Prozeßgas durch eine homogene Wassergasreaktion vorgereinigt. Anschließend wird das Prozeßgas in einem als präferentielle Oxidationsstufe ausgebildeten zweiten Reaktor 2 feingereinigt. Im Anschluß an den zweiten Reaktor 2 ist in der Prozeßgaszuleitung zur Brennstoffzelle 6 ein CO/H<sub>2</sub>-Sensor 3 angebracht, der zwei parallel geschaltete Luftzufuhrregler 4, 5 für die Luftzufuhr zum Reaktor 2 steuert. Das feingereinigte Prozeßgas wird anschließend zur Anode 7 der Brennstoffzelle 6 geleitet. Eine weitere Luftzufuhr 8 versorgt die Kathode 9 der Brennstoffzelle 6 mit Luft (Sauerstoff). Auf der Grundlage der Messungen des CO/H<sub>2</sub>-Sensors 3 kann die Luftzufuhr zum Reaktor 2 stets in einem optimalen Bereich gehalten werden. Befindet sich zuviel Kohlenmonoxid im Abgas der PROX 2, wird die Luftzufuhr unverzüglich erhöht. Enthält das Abgas kein Kohlenmonoxid und zu wenig Wasserstoff, wird die Luftzufuhr entsprechend verringert. Zur Grobeinstellung der optimalen Luftzufuhrmenge können beispielsweise beide Luftzufuhrregler 4, 5 betätigt werden, während zur Feineinstellung lediglich einer der beiden Luftzufuhrregler 4, 5 betätigt wird, und zwar vorzugsweise der kleinere der beiden Luftzufuhrregler 4, 5.

In weiteren Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung können die Reaktoren 1 und 2 auch in anderer geeigneter Weise angeordnet sein. Derartige Anordnungen sind dem Fachmann bekannt. So kann insbesondere die PROX-Stufe 2 einstufig, zweistufig



B 25.10.00

6

oder in noch mehr Stufen betrieben werden. Dabei können auch zwei oder mehrere Reaktoren zur Anwendung kommen.

DE 200 18 741 U1

0 26 10 00

7

### Bezugszeichenliste

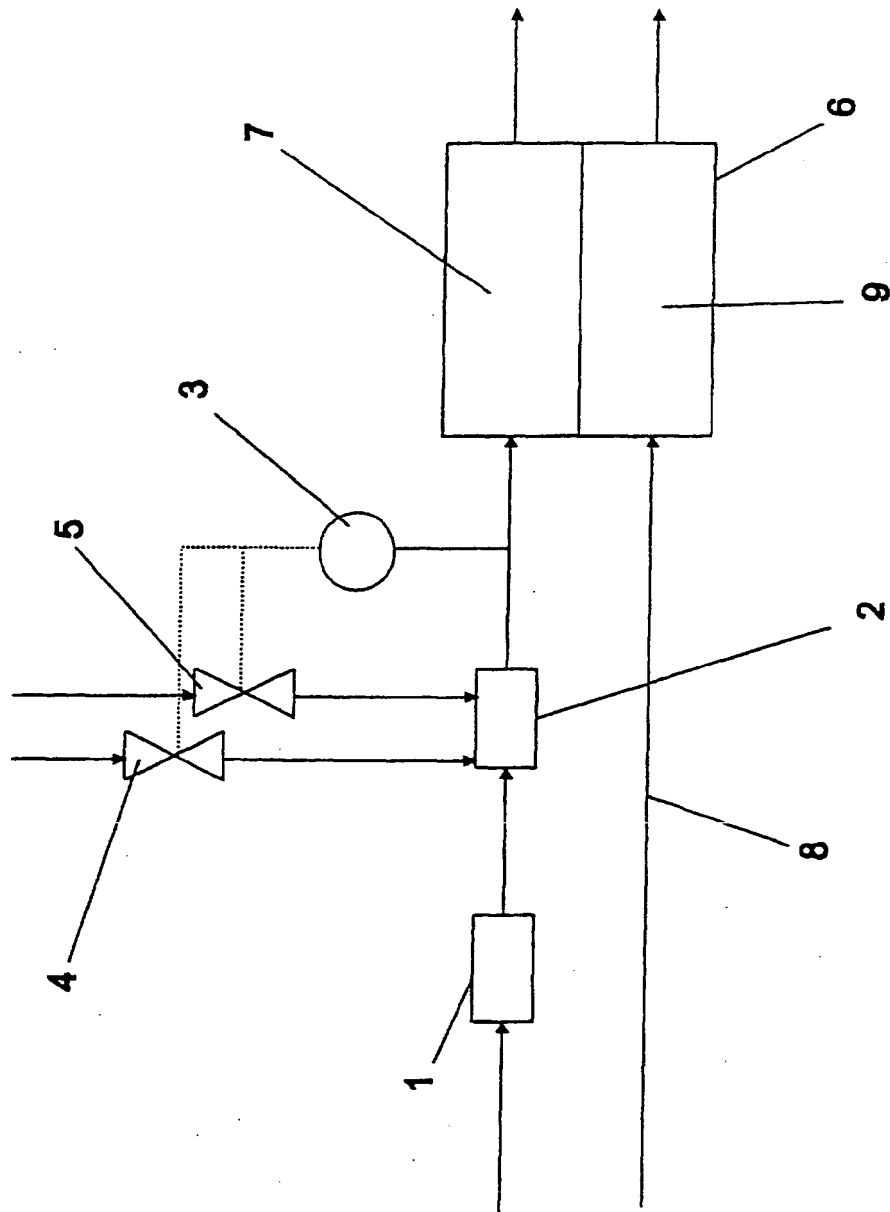
	1	erster Reaktor
	2	zweiter Reaktor
5	3	CO/H <sub>2</sub> -Sensor
	4	Luftzufuhrregler
	5	Luftzufuhrregler
	6	Brennstoffzelle
	7	Anode
10	8	Luftzufuhr
	9	Kathode

DE 200 18 74 1 U1

**Schutzansprüche:**

1. Vorrichtung zur Feinreinigung des Prozeßgases für eine Brennstoffzelle (6) mit einem ersten Reaktor (1), in dem eine Reinigung des Prozeßgases durch eine  
5  
homogene Wassergasreaktion erfolgt und einem zweiten Reaktor (2), in dem eine Feinreinigung des Prozeßgases mittels präferentieller Oxidation (PROX-Stufe) erfolgt, wobei hinter dem zweiten Reaktor (2) ein CO/H<sub>2</sub>-Sensor (3) zur Steuerung der Luftzufuhr in den zweiten Reaktor (2) anhand der Meßwerte des CO/H<sub>2</sub>-Sensors (3) angeordnet ist,  
10  
dadurch gekennzeichnet,  
daß zur Zuführung der Luft in den zweiten Reaktor (2) mindestens zwei Luftzufuhrregler (4, 5) als Stellglieder in Parallelschaltung angeordnet sind.
2. Vorrichtung nach Anspruch 1,  
15  
dadurch gekennzeichnet,  
daß der CO/H<sub>2</sub>-Sensor (3) eine Lambda-Sonde ist.
3. Vorrichtung nach den Ansprüchen 1 oder 2,  
dadurch gekennzeichnet,  
20  
daß die mindestens zwei Luftzufuhrregler (4, 5) unterschiedliche Größe aufweisen.

B 26.10.00



DE 200 18 741 U1